

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

① Anmeldenummer: 85112448.7

⑥ Int. Cl.⁴: C 09 D 5/44

② Anmeldetag: 02.10.85

③ Priorität: 04.10.84 DE 3436345

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.04.86 Patentblatt 86/17

⑤ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦ Anmelder: Herberts Gesellschaft mit beschränkter
Haftung
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2(DE)

⑧ Erfinder: Patzschke, Hans-Peter, Dr. Ing.
Am Heckendorn 71
D-5600 Wuppertal 2(DE)

⑦ Erfinder: Cerny, Peter Wolfgang, Dipl.-Ing.
Mozart-Strasse 48
D-5600 Wuppertal 1(DE)

⑦ Erfinder: Saatweber, Dietrich, Dr. rer. nat.
Forststrasse 21
D-5600 Wuppertal 22(DE)

⑦ Erfinder: Hendrikx, Georg Hans Ludwig, Dr. rer. nat.
Nordrather Strasse 76
D-5620 Velbert 15(DE)

⑦ Erfinder: Stransky, Karlheinz, Dipl.-Ing.
Lentze-Strasse 38
D-5600 Wuppertal 2(DE)

⑦ Vertreter: Türk, Dietmar, Dr. rer. nat. et al,
Patentanwälte Türk & Gille Brucknerstrasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑥ Wässriges Elektrotacklack-Überzugsmittel und dessen Verwendung zum Beschichten von Gegenständen.

⑦ Wässriges Elektrotacklack-Überzugsmittel enthaltend
als Bindemittel

(A) 95 bis 50 Gew.% primäre und/oder sekundäre
Hydroxylgruppen und primäre, sekundäre und/oder tertiäre
Aminogruppen enthaltendes organisches fremdvernetzen-
des Kunstharz-Bindemittel und

(B) 5 bis 50 Gew.% Vernetzungsmittelgemisch aus

(a) blockierten Isocyanaten und

(b) umesterungsfähigen Vernetzungsmitteln mit mehr
als zwei Estergruppen, und

(C) gegebenenfalls bis zu 30 Gew.% hydroxyfunktionelle
Harze.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieses
Elektrotacklack-Überzugsmittels zum Beschichten von
Gegenständen, insbesondere mit elektrisch leitenden Ober-
flächen.

EP 0 178 531 A1

Anmelder: HERBERTS, Gesellschaft mit beschränkter
Haftung, Christbusch 25, D-5600 WUPPERTAL 2

Wäßriges Elektrotauchlack-
Überzugsmittel und dessen Verwendung zum Beschichten
von Gegenständen.

- 0 Die Erfindung betrifft ein vorzugsweise kathodisch abscheidbares
wäßriges Elektrotauchlack-Überzugsmittel, das ein durch
Protonisieren mit Säuren wasserverdünnbares organisches
Kunstharz-Bindemittel, enthaltend eine organische amin-
haltige Kunstharzkomponente und Vernetzungsmittel, sowie
5 Katalysatoren für die thermische Vernetzung und gege-
benenfalls Pigmente, Füllstoffe, Korrosionsinhibitoren,
übliche Lackhilfsmittel und, in einer Menge bis zu
20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugs-
mittels, organische Lösemittel enthält. Die Erfindung
0 betrifft auch die Verwendung eines solchen Überzugs-
mittels zum Beschichten von Gegenständen mit elektrisch
leitender Oberfläche. Diese Gegenstände werden in das
Bad des Elektrotauchlack-Überzugsmittels getaucht, und
in einem elektrischen Feld scheidet sich das Überzugs-
5 mittel auf dem als Kathode geschalteten zu beschichten-
den Gegenstand ab.

- Derartige Elektrotauchlack-Überzugsmittel werden groß-
technisch eingesetzt. Sie werden auch als Elektrophorese-
0 Lacke oder EC-Lacke bezeichnet. Als EC-Lacke mit hohem
Umgriff und sehr gutem Korrosionsschutz, auch auf nicht-
phosphatierten Blechen, werden in der Praxis heute Amino-
Epoxidharze eingesetzt, die aus Epoxidharzen auf Basis
Bisphenol A und Aminen und/oder Aminoalkoholen
5 hergestellt werden.

- 1 Die thermische Vernetzung dieser Bindemittel erfolgt
nach unterschiedlichen Verfahren, z.B. durch Reaktionen
mit blockierten Polyisocyanaten (DE-A- 20 57 799,
DE-A-21 31 060, DE-A- 22 52 536, DE-A- 22 65 195, DE-A-
5 23 63 074, DE-A-26 34 211) oder durch Zusatz von um-
esterungsfähigen Vernetzungsmitteln (EP-A-0 004 090,
EP-A-0 012 463, EP-A-0 040 867, EP-A-0 066 859, EP-A-
0 082 291, DE-A-31 03 642, DE-A-32.24 864, DE-A-33 15
469). Je nach Anforderungen der Kunden werden dabei nicht
10 alle Wünsche an die Eigenschaften des Lackes erfüllt.
Harzsysteme mit blockierten Polyisocyanaten haben gene-
rell den Nachteil, daß sie bei den notwendigen hohen
Härtungstemperaturen große Einbrennverluste haben und
damit die Umwelt verunreinigen. Niedrigmolekulare
15 Alkohole wie Methanol oder Ethanol können nicht als
Verkappungsmittel eingesetzt werden, weil deren Urethane
unterhalb etwa 250°C stabil sind. An Harzen, die nach dem
Umesterungsverfahren vernetzt werden, beobachtet man
eine zu geringe Haftung und ungenügende Detergentienbe-
20 ständigkeit verbunden mit starker Bläschenbildung.

- Bei der Herstellung von farbtönenbeständigen Zweischicht-
lackierungen, wie sie für die Hausgeräte-Industrie einge-
setzt werden, haben beide Systeme die unangenehme
25 Eigenschaft, beim Einbrennen des Decklackes, wenn dabei
eine höhere Einbrenntemperatur angewandt werden muß,
als für die Grundierung notwendig ist, durch Crack-
produkte, die aus der Grundierung stammen, stark zu
vergilben. Manchmal werden sogar wolkenartige Farbton-
30 veränderungen im Decklack erzeugt, die das optimale
Erscheinungsbild der Deckschicht stören. Andere weniger
vergilbende Bindemittelsysteme des Stand der Technik
auf Basis Amino-Poly(meth)acrylharz oder Amino-
Polyurethanharz zeigen bisher nicht das hohe Korro-
35 sionsschutzniveau, wie es in der Autoindustrie mit Amino-
Epoxidharzen erreicht wird. Mit Hilfe der bisher einge-

1 setzten Grundiersysteme ist es aufgrund ihrer Eigenschaften nicht möglich, für diesen Anwendungszweck unter Einsparung des Füllers eine gute Zweischichtlackierung zu erhalten.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrotacklack-Überzugsmittel zu finden, die gegenüber den bekannten Überzugsmitteln Verbesserungen hinsichtlich der oben beschriebenen
10 Nachteile zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgabenstellung dadurch gelöst werden kann, daß als Vernetzungsmittel nicht nur blockierte Polyisocyanate
15 oder umesterungsfähige Vernetzungsmittel eingesetzt werden, sondern Gemische aus diesen beiden Vernetzungsmitteln in bestimmten Mischungsverhältnissen.

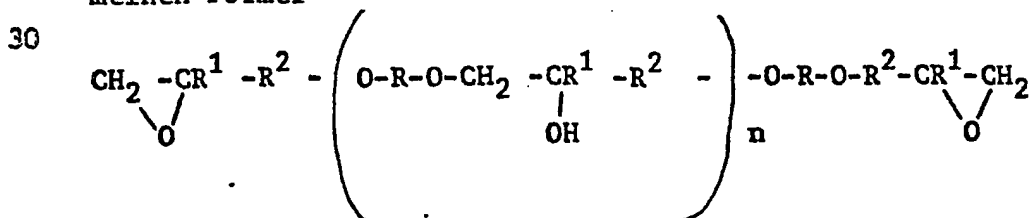
20 Gegenstand der Erfindung sind demgemäß kathodisch abscheidbare wäßrige Elektrotacklack-Überzugsmittel und deren Verwendung zum Beschichten von Gegenständen mit elektrisch leitenden Oberflächen gemäß den Patentansprüchen.

25 Als Basisharz oder Komponente (A) der Bindemittelmischung können auf diesem technischen Gebiet bekannte primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen und primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Kunstharz-Bindemittel wie Amino-Epoxidharze, Amino-Poly(meth)-
30 acrylatharze und/oder Amino-Polyurethanharze mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 500 (mg KOH/g Festharz), einer Aminzahl von 30 bis 150 (mg KOH/g Festharz) und einer mittleren Molmasse (\overline{M}_n) von 250 bis 10 000 verwendet werden. Der Einsatz von Amino-Epoxidharzen wird für
35 Grundierungen mit hohem Korrosionsschutzniveau bevorzugt.

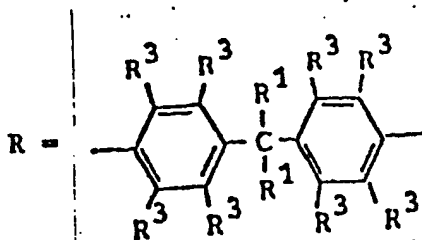
- 1 Das Kunstharz-Bindemittel (A) enthält mindestens eine
Aminogruppe pro Molekül. Die untere Grenze der Amin-
zahl sollte bevorzugt 45, besonders bevorzugt 70, die
obere Grenze dagegen sollte bevorzugt bei 120, besonders
5 bevorzugt bei 100 liegen. Ist die Aminzahl zu niedrig,
so ist die Löslichkeit zu gering oder es entstehen
durch einen zu hohen Neutralisationsgrad zu saure pH-
Werte in den Abscheidungsbadern. Ist die Aminzahl zu
hoch, so entsteht eine schlecht haftende Filmbildung
10 bei der Abscheidung oder eine blasige Oberfläche.

Beispiele für Amino-Epoxidharze sind Umsetzungsprodukte
von epoxidgruppenhaltigen Harzen mit vorzugsweise end-
ständigen Epoxidgruppen aus den Gruppen Polyglycidyl-
15 ether, Polyglycidylester, Polyglycidylamine und Poly-
glycidyl(meth)acrylate mit gesättigten und/oder unge-
sättigten sekundären und/oder primären Aminen bzw.
Aminoalkoholen. Diese können am Alkylrest durch minde-
stens eine primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppe, durch
20 die Dialkylaminogruppe und/oder durch eine primäre Amino-
gruppe, die durch Ketiminbildung vorübergehend geschützt
wird, modifiziert sein.

Hydroxylgruppenhaltige Amino-Epoxidharze werden zweck-
25 mäßig aus Polyglycidylethern mit mindestens einer,
bevorzugt zwei, 1,2-Epoxidgruppen pro Molekül erhalten.
Unter Polyglycidylether im Rahmen dieser Erfindung wer-
den vorzugsweise solche Polyglycidylether der allge-
meinen Formel



1 mit



$R^1 = -H$ und/oder $-C_mH_{2m+1}$

10 $R^2 = -\left(CR^1_2\right)_m-$, bevorzugt $-CH_2-$

$R^3 = -R^1$, Halogen oder bevorzugt $-H$

$n = 0$ bis 8, bevorzugt 1 bis 6

15 $m = 1$ bis 8, bevorzugt 1

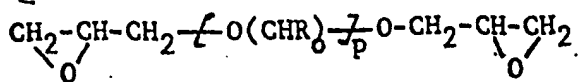
verstanden.

20 Diese Polyglycidylether haben eine mittlere Molmasse (\bar{M}_n) von etwa 300 bis 5000 und ein Epoxid-Äquivalentgewicht von etwa 170 bis 2500. Solche Harze sind Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit Dihydroxy-diphenylmethan (Bisphenol F) oder Dihydroxy-diphenylpropan (Bisphenol A), sowie auch Dihydroxy-benzophenon oder Dihydroxy-naphthalin.

25 Polyepoxide mit geeignetem Molekulargewicht werden entweder durch Auswahl der Mol-Verhältnisse von Bisphenol und Epichlorhydrin oder durch Reaktion der monomeren Diglycidylverbindung mit weiterem Bisphenol hergestellt.

30 Die Epoxidharze können vollständig oder teilweise hydriert sein oder in Gemischen mit unterschiedlicher Struktur und Molmasse eingesetzt werden. So wird zum Elastifizieren ein Teil des beschriebenen Polyglycidylethers durch aliphatische Polyglycidylether der Formel

35



- ersetzt, wobei R = H oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist und o = 2 bis 6 und p = 5 bis 50 bedeutet. Beispiele sind Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol mit verschiedenem Molekulargewicht. Die modifizierten Epoxidharze können auch durch Reaktion mit langkettigen Polyalkoholen wie Hexandiol-1.6, Neopentylglykol, Bis-ethoxyliertes Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester und Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, Monoanhydro-pentaerythrit sowie Polytetrahydrofurandiol, Polycaprolactondiol, Polycaprolactamdil oder Polybutadiendiol in Gegenwart von geeigneten basischen oder sauren Katalysatoren wie Borfluorid-Amin-Komplexen umgesetzt sein. Während Polyalkohole mit primären OH-Gruppen sich bei geeigneter Katalyse direkt mit Polyglycidylethern umsetzen lassen, werden sekundäre OH-Gruppen zunächst mit Diisocyanat umgesetzt. Das erhaltene NCO-terminierte Reaktionsprodukt kann dann ohne Schwierigkeiten als Brücke zwischen zwei Mol Polyglycidylether unter Vergrößerung des Molekulargewichts und der Funktionalität eingebaut werden.

- Das Amino-Epoxidharz kann auch zum Senken der Aminzahl mit gesättigten oder ungesättigten Polycarbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren modifiziert sein. Aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polycarbonsäuren verschiedener Kettenlänge sind beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure oder dimere Fettsäure. Als Hydroxyalkylcarbonsäuren werden Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder auch carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyester verstanden. Bei der Umsetzung von überschüssigem Polyglycidylether mit niedrigem Molekulargewicht mit Polycarbonsäuren und/oder Polyalkoholen werden als Zwischenstufe modifizierte Polyglycidylether erhalten, die dann weiter mit Aminen und/oder Aminoalkoholen reagieren.

- 1 Es können auch heterocyclische Polyepoxidverbindungen verwendet werden, wie 1.3-Diglycidyl-5.5-dimethylhydantoin, Triglycidylisocyanurat oder Diepoxide aus Bisimiden. Eine andere geeignete Klasse von Polyepoxiden
- 5 sind Polyglycidylether von phenolischen Novolakharzen, wodurch die Funktionalität von 2 bis auf etwa 6 Glycidylgruppen pro Molekül gesteigert werden kann. Vorteilhafterweise können auch Polyglycidylester von Polycarbonsäuren wie Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Tetra-
- 10 hydrophthalsäurediglycidylester oder Fumarsäurediglycidylester verwendet werden.

- Das Einführen der Aminogruppen erfolgt entweder durch Addition von NH-reaktiven Verbindungen an die Epoxid-
- 15 gruppe oder durch Umsetzen der Hydroxylgruppen des Grundharzes mit basischen Monoisocyanaten, die durch Reaktion von aromatischen und/oder aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanaten mit Dialkylamino-
- alkanol (vgl. DE-A-27 07 405) entstehen.

- 20 Als NH-reaktive Verbindungen werden verwendet primäre Monoalkylamine wie Dialkylaminoalkylamin und/oder bevorzugt sekundäre Monoamine wie Dialkylamine, Monoalkylhydroxyalkylamine oder Dihydroxyalkylamine. Beispiele für einsetzbare Verbindungen sind Diethylamin,
- 25 Dimethylaminopropylamin, N-Methylaminoethanol oder Diethanolamin. Beim Einsatz von primären Aminen wie Octylamin, Monoethanolamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethylamin, Dimethylaminoneopentylamin oder
- 30 Methoxypropylamin reagiert das Amin mit der Epoxidgruppe in Abhängigkeit von den angebotenen stöchiometrischen Verhältnissen mit ein bis zwei Epoxidgruppen unter Molekülvergrößerung. Mit sekundären Diaminen tritt eine Kettenverlängerung ein. Als sekundäre Diamine, bevorzugt langkettige Diamine, werden N,N'-Dialkyldiamino-
- 35 alkane oder Umsetzungsprodukte von gesättigten Glycidyl-

✓ Durch Defunktionalisieren mit langkettigen Alkylphenolen wie Dodecylphenol können zusätzlich elastifizierende Elemente eingebaut werden.

- 1 ethern oder -estern mit primären Diamin -alkanen verwendet
wie das Additionsprodukt von Hexandiamin-1.6 mit 2 Mol
Glycidylester der Versäure[®]. Die geeignete Zahl an
Hydroxylgruppen entsteht dabei einmal automatisch aus
5 der Epoxidgruppe bei der Addition der sekundären Amino-
gruppen, zum anderen kann sie durch Einsatz von Hydroxyl-
alkylaminen gesteuert werden.

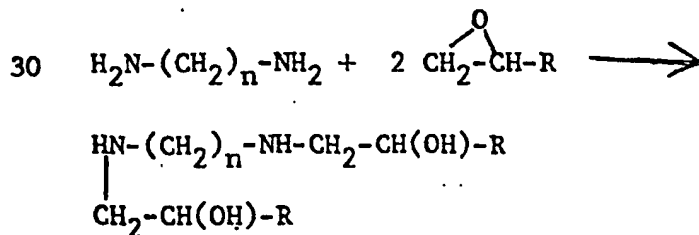
- 10 Die Molverhältnisse zwischen epoxid- und aminogruppen-
haltigen Verbindungen sind so zu wählen, daß der voll-
ständige Einbau des Amins gewährleistet ist, weil durch-
bruchartige Oberflächenstörungen beim elektrophoretischen
Beschichten auftreten können, d.h. ein geringfügiger
Überschuß an Epoxidgruppen ist vorteilhaft.

15

- Es können alle Amine im Gemisch mit den Epoxidgruppen um-
gesetzt oder es kann stufenweise vorgegangen werden, d.h.
ein oder mehrere basische epoxidgruppenhaltige Zwischen-
produkte können in verschiedener Reihenfolge hergestellt
20 werden. Die Reaktion der Amine beginnt schon bei Raum-
temperatur und ist im allgemeinen exotherm. Um eine
vollständige Umsetzung zu erreichen, ist es in der Regel
notwendig, die Temperatur zeitweise auf etwa 50 bis
120°C zu erhöhen. Das 1.2-epoxidgruppenhaltige Harz
25 wird vor Zugabe des Amins in organischen Lösemitteln
wie Xylol, Methylisobutylketon, die später vor dem
Verdünnen abdestilliert werden müssen, oder in Löse-
mitteln wie Ethylenglykolmonoethylether, Propylenglykol-
monoethylether, Diethylenglykoldimethylether oder
30 Diacetonalkohol, die in Lösung bleiben können, gelöst.
Um überschüssiges Amin zu entfernen, wird gegebenen-
falls ein Dünnschichtverdampfer oder eine Wasserdampf-
destillation eingesetzt.

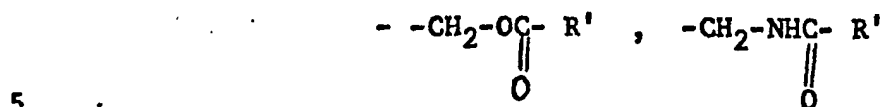
35

- 1 Das Amin-epoxidharz der Komponente (A) kann durch Ein-
satz entsprechender gesättigter der ungesättigter
Verbindungen modifiziert werden, um optimale technische
Eigenschaften zu erzielen. Ungesättigte Doppelbindungen
5 werden entweder direkt durch Addition an die Epoxid-
gruppen oder indirekt durch Umsetzen der Hydroxylgruppen
des Grundharzes mit ungesättigten Monoisocyanaten einge-
führt, die durch Reaktion von aromatischen und/oder
aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Poly-
10 isocyanaten mit α, β -ungesättigten Monocarbonsäuren oder
entsprechenden Carbonsäureamiden sowie Hydroxyalkyl(meth)-
acrylaten oder Dicarbonsäureestern von ungesättigten
Alkoholen wie Allylalkohol oder Hydroxyalkyl(meth)-
acrylaten erhalten werden und wie sie in der DE-A-27 07
15 482 beschrieben sind. Es werden dabei Verbindungen ausge-
wählt, die aufgrund ihrer Struktur im Molekülverband
thermisch stabile Urethangruppen ergeben. Die direkte
Addition an die Epoxidgruppe kann beispielsweise mit
Diallylamin, ungesättigten Fettaminen oder auch unge-
20 sättigten Fettsäuren erfolgen. Der Einbau ungesättigter
Gruppen kann auch über das Kettenverlängerungsmittel
erfolgen. So werden ungesättigte Monoepoxide an Di- oder
Polyaminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen
oder mindestens einer primären und einer sekundären
25 Aminogruppe addiert, wie Hexandiamin-1.6, 3-Amino-
methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Trimethylhexa-
methylen-diamin und Isophorondiamin, entsprechend der
Formel



35

1 worin bedeuten: $R = -CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$



$R' =$ ungesättigter Kohlenwasserstoff-
rest von Monocarbonsäuren

10

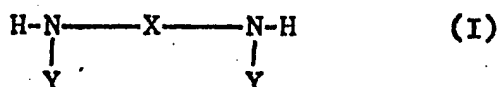
Als ungesättigte Monoepoxidverbindungen können, wie in
der DE-A-31 22 641 beschrieben, dabei verwendet werden:

15 a) Glycidylester von linearen oder verzweigten, isoliert
oder konjugiert ungesättigten C_3 bis C_{18} -Monocarbon-
säuren,

20 b) Glycidylether von linearen oder verzweigten, isoliert
oder konjugiert ungesättigten C_3 bis C_{18} -Monoalko-
holen.

Wesentliche Eigenschaftsverbesserungen werden nach der
DE-A-33 36 749 gefunden, wenn Amin-Epoxid-Harzmoleküle
mindestens ein molekülvergrößerndes Diamin der Formel

25



30 eingebaut enthalten, worin Y für -H oder $C_m H_{2m+1}$ ($m = 1$
bis 8) oder einen zum Defunktionalisieren verwendeten
organischen Rest, der durch Umsetzung der primären
Aminogruppe mit Monoepoxiden gebildet wird, und X
eine Molekülgruppierung mit mindestens einer Amid-,
Harnstoff- und/oder Urethangruppe darstellen, wobei
35 diese Gruppen an die Stickstoffatome der Formel (I) über
Alkylengruppen mit 2 bis 16 C-Atomen gebunden sind.

- 1 Ein amidgruppenhaltiges Diamin wird durch Kondensation einer Aminocarbonsäure mit einem primären Diamin oder von 1 Mol Dicarbonsäure mit 2 Mol Diamin erhalten. Ein harnstoffgruppenhaltiges Diamin wird durch Addition
- 5 von Diaminoalkanen an Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen hergestellt. So können 2 Mol primäres oder sekundäres Diamin oder 1 Mol primäres oder sekundäres Monoamin und 1 Mol primäres Diamin mit 1 Mol Diisocyanat umgesetzt werden.

10

- Für die Erfindung müssen für die unterschiedlich ablaufenden Vernetzungsreaktionen jedoch stets Hydroxylgruppen vorhanden sein. Die im Molekül vorhandene Hydroxylzahl (ausgedrückt in mg KOH pro Gramm Festharz) ist
- 15 maßgebend für die Vernetzungsfähigkeit des Films. Sie sollte über 50, vorzugsweise über 100, besonders vorteilhaft über 150 liegen. Die obere Grenze der Hydroxylzahl liegt bei 400, vorteilhafter unter 300. Ist die Hydroxylzahl zu niedrig, so entstehen bei der Umesterung
- 20 Filme, die noch in organischen Lösemitteln wie Methyl-ethylketon löslich sind. Ist die Hydroxylzahl dagegen zu hoch, so wird der Film zu spröde und bleibt eventuell auch zu hydrophil. Im Molekül müssen mindestens zwei vernetzungsfähige, bevorzugt primäre Hydroxylgruppen
- 25 vorliegen.

- Die für den Vernetzungsprozeß wichtigen primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen können teilweise durch primäre und/oder sekundäre Aminogruppen ersetzt werden.
- 30 Das Einführen von primären Aminogruppen in den Harzgrundkörper erfolgt vorzugsweise durch Umsetzen von mindestens einer, bevorzugt mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Harzen mit einem amino- und/oder hydroxylgruppenhaltigen Ketimin und/oder Aldimin
- 35 und/oder Polyamin. Bei den bevorzugten Ketiminen handelt es sich um Umsetzungsprodukte aus Ketonen und sekundäre

- 1 Aminogruppen enthaltenden Alkylaminen wie Methylisobutylketon und Diethylentriamin.

- Die Ketimine werden nach bekannten Methoden durch
- 5 Wasserabspaltung aus den entsprechenden Polyaminen der allgemeinen Struktur $R-NH-R-NH_2$ oder den entsprechenden Aminoalkoholen der allgemeinen Struktur $HO-R-NH_2$ und den geeigneten aliphatischen Ketonen wie Diethylketon, Methylisobutylketon, Ethyl-n-propylketon, oder
- 10 auch Cyclopentanon, Cyclohexanon, Acetophenon usw. hergestellt. Die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Auswahl des Lösemittels) müssen so geführt werden, daß keine die Ketiminbindung zersetzende Substanzen wie Wasser in dem Reaktionsprodukt vorhanden
- 15 bleiben.

- Das Ketimin schützt die primäre Aminogruppe so (vgl. US-A-3 523 925), daß sie über eine weitere funktionelle Gruppe, z.B. eine Hydroxylgruppe oder bevor-
- 20 zugt eine sekundäre Aminogruppe ohne Schwierigkeiten mit dem Epoxidgrundharz umgesetzt werden kann. Durch die Wahl der Molverhältnisse der eingesetzten Komponenten muß gewährleistet sein, daß kein unumgesetztes niedrig-
- 25 molekulares Amin im Ansatz zurückbleibt, weil sonst durchbruchartige Oberflächenstörungen beim elektrophoretischen Beschichten auftreten. Die Reaktion der sekundären Aminogruppe des Polyaminoketamins mit der Epoxidgruppe beginnt schon bei Raumtemperatur und ist im allgemeinen exotherm. Um eine vollständige Umsetzung
- 30 zu erreichen, ist es in der Regel notwendig, die Temperatur zeitweise auf 50 bis 120°C zu erhöhen.

- Amino-Poly(meth)acrylatharze werden nach dem Stand der Technik hergestellt, wie in DE-A-15 46 854 oder DE-A-23
- 35 25 177 beschrieben, z.B. aus Mischungen verschiedener

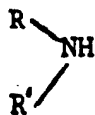
1 ungesättigter Monomerer, wie (Meth)acrylsäureester,
Vinyl(alkyl)benzole, Hydroxyalkyl(meth)acrylsäure-
ester oder Hydroxyalkyl(meth)acrylamiden, und anderer
5 ungesättigter Monomerer, die entweder basische Stick-
stoffatome enthalten oder in die durch chemische Um-
setzung ein solches basisches Stickstoffatom einge-
führt werden kann. Als ungesättigte N-gruppenhaltige
Monomere werden z.B. verwendet N-Dialkyl- oder N-Mono-
10 alkyl-aminoalkyl(meth)acrylsäureester, N-Dialkyl- oder
N-Monoalkyl-aminoalkyl(meth)acrylamide oder Vinyl-
gruppen enthaltende heterocyclische Verbindungen mit
einem oder mehreren basischen Stickstoffatomen.

15 Nach einem anderen bevorzugten Verfahren werden epoxid-
gruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere
in das Copolymere einpolymerisiert. Danach wird mit
überschüssigem primären und/oder sekundären Monoaminen
und/oder Monoaminoalkoholen umgesetzt und anschließend
20 der Aminüberschuß abdestilliert. Dieses Verfahren ist
im einzelnen beschrieben in der am 04. Oktober 1984 eingereichten
deutschen Patentanmeldung P 34 36 346.7-44 (DE-A-34 36 346) mit dem
Titel "Fremdvernetzendes, epoxidgruppenfreies Amino-Poly(meth)acrylatharz,
Verfahren zu seiner Herstellung, dessen Verwendung,
25 es enthaltendes KTL-Bad und dessen Verwendung zum Be-
schichten von Gegenständen".

Als epoxidgruppenhaltige Monomere können eingesetzt
werden Glycidylester der (Meth)acrylsäure, der Malein-
und/oder Fumarsäure, Glycidylether von ungesättigten
Alkoholen wie Vinyl- und/oder Allylalkohol, Glycidyl-
30 verbindungen des (Meth)acrylamids, des Malein- und/oder
Fumarsäurediamids oder des Maleinimids. Als sekundäre
Amine für diese Umsetzung sind besonders zweckmäßig
sekundäre Amine der Formel

35

1



- 5 wobei $\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3 \text{ oder } -\text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{R}' = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{ oder } -\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$
 und $n = 1 \text{ bis } 3$

- bedeutet. Gut lösliche ET-Bäder mit hohem pH-Wert
 10 werden erhalten, wenn man Dimethylamin, Diethylamin, Methyl-
 ethylamin oder N-Methyl-aminoethanol verwendet.

- Die Amino-Poly(meth)acrylatharze enthalten mindestens
 eine Aminogruppe, bevorzugt tertiäre Aminogruppe pro
 15 Molekül und mindestens eine Hydroxylgruppe, bevorzugt
 mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül bei einer
 mittleren Molmasse (\overline{M}_n) von 600 bis 10 000.

- Amino-Polyurethan- oder -harnstoffharze, die neben
 20 Hydroxylgruppen tert. Aminogruppen enthalten, werden z.B.
 in der DE-A-33 33 834 beschrieben. Sie werden herge-
 stellt aus Polyisocyanaten mit mindestens 2 NCO-Gruppen
 pro Molekül, die umgesetzt werden mit Polyalkoholen,
 Polyaminen und/oder Aminopolyalkoholen. Es werden ali-
 25 phatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Poly-
 isocyanate und ihre isocyanatgruppenhaltigen Modifi-
 kationen eingesetzt, wie sie hier auch später bei der
 Herstellung von Vernetzungsmitteln besprochen werden.
 Die hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen werden in
 30 einem solchen Überschuß, bezogen auf die NCO-Gruppe,
 eingesetzt, daß im Endprodukt eine Hydroxylzahl von
 50 bis 400 vorhanden ist. Sie dienen dabei einmal der
 Einführung von vernetzungsfähigen Gruppen und zum ande-
 ren der Molekülvergrößerung. Beispiele hierfür sind Neo-
 35 pentylglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit
 oder höhermolekulare Polyole wie Polyether, Polyester

- 1 und/oder Polycaprolactonpolyole. Für die Molekülver-
größerung können auch primäre und/oder sekundäre N,N'-
Diaminoalkane oder primäre N-Aminoalkanole oder N-Alkyl-
aminoalkanole verwendet werden wie Hexandiamin-1.6,
5 Ethanolamin oder N-Methyl-ethanolamin. Um die Amino-
gruppen einzuführen, verwendet man tert. Aminogruppen,
die entweder über zusätzlich vorhandene Zerewitinoff-
reaktive Aminogruppen oder über Hydroxylgruppen mit den
Isocyanatgruppen umgesetzt werden. Beispiele hierfür
10 sind N,N-Dimethylaminoethanol, N-Methyldiethanolamin,
Triethanolamin, N,N-Diethylaminoethylamin oder
N,N-Dimethylaminopropylamin. Amino-Polyurethan- oder
-harnstoffharze enthalten mindestens eine Aminogruppe,
bevorzugt tertiäre Aminogruppe und mindestens zwei
15 Hydroxylgruppen, pro Molekül bei einer mittleren Mol-
masse (M_n) von etwa 500 bis 20 000, speziell 1000 bis
5000. Die Einzelkomponenten können im Gemisch mit dem
Polyisocyanat umgesetzt oder auch in beliebiger Reihen-
folge stufenweise über ein oder mehrere Zwischenprodukte,
20 die noch Isocyanatgruppen enthalten, hergestellt werden.
Ein Zwischenprodukt, das tert. Aminogruppen und NCO-
Gruppen enthält, wird bevorzugt in einer zweiten Reaktions-
stufe mit einem solchen Überschuß an Polyhydroxylver-
bindungen umgesetzt, daß alle NCO-Gruppen reagieren und
25 dabei die gewünschte Hydroxylzahl erhalten wird.

- Die vorstehend beschriebenen fremdvernetzenden, amino-
gruppenhaltigen Kunstharz-Bindemittel (A) werden zu-
sammen mit Vernetzungsmittelgemischen eingesetzt, die
30 nachfolgend als Komponente (B) bezeichnet werden. Gemäß
dem Stand der Technik werden dabei auf 50 bis 95 Gew.%
Kunstharz-Bindemittel (A) 50 bis 5 Gew.% Vernetzungsmittel
bezogen auf Festharz eingesetzt. Das bevorzugte Mischungsverhältnis
der Komponenten (A) und (B) liegt zwischen 90 zu 10
35 und 60 zu 40 und wird empirisch aus den optimal erreich-
baren anwendungstechnischen Eigenschaften bei der ge-

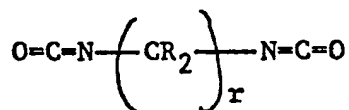
- 1 gebenen Einbrenntemperatur bestimmt. Überraschender-
weise werden durch Verwendung von Mischungen aus
blockierten Polyisocyanaten und Harzen mit umesterungs-
fähigen Estergruppen im Mischungsverhältnis 1: 20 bis
5 20 : 1 spezielle Eigenschaftseffekte erhalten, die aus
den Einzelkomponenten nicht zu erwarten waren. Zweck-
mäßig wird, bezogen auf die Summe der Vernetzungsmittel
als Festharz eine Mischung von 5 bis 95 Gew.% blockiertes
Polyisocyanat mit 95 bis 5 Gew.% umesterungsfähiges
10 Vernetzungsmittel verwendet. Besonders vorteilhaft ist
ein Mischungsverhältnis von blockiertem Polyisocyanat
zu umesterungsfähigem Vernetzungsmittel von 1:4 bis
4:1, ganz besonders vorteilhaft von 1:2 bis 2:1. Das
Vernetzungsmittel hat zweckmäßig eine mittlere Mol-
15 masse (\overline{M}_n) von etwa 250 bis 5000, speziell 500 bis 3000.

- Die blockierten Polyisocyanate werden dadurch herge-
stellt, daß man ein multifunktionelles Isocyanat mindes-
tens mit einer stöchiometrischen Menge einer mono-
20 funktionellen, aktiven Wasserstoff (Zerewitinoff-
Reaktion) enthaltenden Verbindung umsetzt, wobei gege-
benenfalls basische Katalysatoren wie tert. Amine^{*/}zuge-
geben werden können. Das erhaltene Reaktionsprodukt
setzt sich beim Erwärmen mit den Hydroxylgruppen des
25 Kunstharz-Bindemittels (A) um, wobei die Schutzgruppe
wieder abgespalten wird.^{**} Mittel, die die Isocyanate
blockieren, enthalten nur eine ein-
zige Amin-, Amid-, Lactam-, Thiol- oder Hydroxylgruppe.
So haben sich z.B. bewährt aliphatische oder cyclo-
30 aliphatische Alkohole wie 2-Ethylhexanol, Dialkylamino-
alkohole wie Dimethylaminoethanol, Phenole wie Kresol,
Oxime wie Methylethylketoxim, Lactame wie ϵ -Caprolactam,
Imide wie Phthalimid, Malonsäure- oder Acetessigester.

- 35 ^{*/}oder Metallsalze Dibutylzinndilaurat oder Zinnoctoat

^{**}Als Schutzgruppen sind solche geeignet, die bei Einbrenntemperaturen
von weniger als 210°C, vorzugsweise weniger als 190°C, besonders
weniger als 180°C, andererseits über 110°C, vorzugsweise über 140°C,
besonders über 150°C abspalten.

- 1 Als typische, multifunktionelle Isocyanate eignen sich
aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische
Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen
pro Molekül. Beispiele hierfür sind die Isomeren oder
5 Isomerengemische des Toluylendiisocyanat, Toluylen-
triisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Diphenyl-
tetraisocyanat und/oder Naphthyltetraisocyanat, sowie
ihre Hydrierungsprodukte wie Dicyclohexylmethan-diiso-
cyanat. Bevorzugte aliphatische Diisocyanate sind Ver-
10 bindungen der Formel

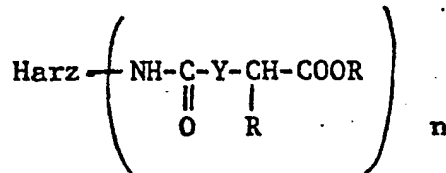


- 15 worin r eine ganze Zahl von 3 bis 12, insbesondere
6 bis 8 ist und R, das gleich oder verschieden sein
kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit
1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen dar-
stellt. Beispiele hierfür sind Hexamethylendiisocyanat,
20 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, Isophorondiiso-
cyanat.

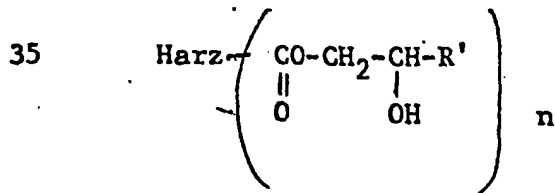
- Gemischt aliphatisch/aromatische Verbindungen sind auch
geeignet. Als Triisocyanate haben sich die Produkte
25 bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation
aus Diisocyanaten oder Polisocyanaten und polyfunktio-
nelle OH- oder NH-Gruppen enthaltende Verbindungen
dargestellt werden. Hierzu gehört z.B. das Biuret aus dem
Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des
30 Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Toluylendi-
isocyanat an Trimethylolpropan. Eine Molekülvergrößerung
kann auch durch Reaktion mit tert. Aminogruppen ent-
haltenden Polyalkoholen wie N-Methyl-diethanolamin,
Triethanolamin oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden
35 Polyaminen wie 3-(Methyl)-3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl-
amin erfolgen. Um die Löslichkeit zu verbessern, können

- 1 außerdem kettenabbrechende N-Dialkyl-aminoalkohole wie Dimethyl-aminoethanol oder N,N-Dialkyl-alkylendi-amine wie Dimethylaminopropylamin oder N,N-Diethyl-N'-Methyl-1,3-ethandiamin eingesetzt werden. Isocyanat-
- 5 haltige Präpolymere auf Basis von Polyglykolethern, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Polycaprolactonpolyolen und/oder Polycaprolactampolyolen können ebenfalls mit Vorteil eingesetzt werden. Vinylpolymerisate die neben Isocyanatgruppen aus z.B. Cyanatoethyl(meth)acrylat
- 10 als Comonomere noch Alkyl(meth)acrylate und/oder (Alkyl)-vinylbenzole enthalten, können auch verwendet werden. Um wenig vergilbende Lacke herstellen zu können, werden aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate bevorzugt.
- 15 Harze mit umesterungsfähigen Estergruppen enthalten endständige oder seitenständige, veresterte Carboxylgruppen, die im neutralen, wäßrigen Medium weitgehend stabil sind, jedoch im basischen Medium des ab-
- 20 geschiedenen Films bei Temperaturen über etwa 140°C mit einem oder mehreren hydroxyl- und/oder aminogruppenhaltigen Kunstharz-Bindemittel (Komponente A) reagieren. Hierbei estern bzw. amidieren die umesterungsfähigen Estergruppen mit den Hydroxylgruppen oder den
- 25 reaktiven NH-Gruppen des Kunstharz-Bindemittels (A) unter Abspalten der leichter flüchtigen "alkoholischen Schutzgruppen" um. Es sollen im wesentlichen alle endständigen oder seitenständigen Carboxylgruppen mit Alkoholen verestert sein, die unter den Einbrennbedingungen
- 30 flüchtig sind, Um ein Wandern des Polyesters zur Anode zu vermeiden, ist darauf zu achten, daß er eine Säurezahl unter 20, bevorzugt unter 10, besonders bevorzugt unter 3 hat.
- 35 Die Reaktivität der Ester wird durch geeigneten chemischen Aufbau gesteigert, z.B. durch Erhöhen der elektrophilen Aktivität der Carboxylgruppe oder durch einen negativen induktiven Effekt auf die Alkoholgruppe.

- 1 Zur Umesterung gefähigt sind primäre, sekundäre und tertiäre Carboxylgruppen. Aufgrund ihrer höheren Reaktivität werden primäre Carboxylgruppen bevorzugt
- 5 Die Umesterung wird unterstützt durch die Flüchtigkeit von niederen linearen oder verzweigten primären Monoalkoholen oder durch 1.2-Glykole, die gegebenenfalls durch Ether- oder Estergruppen substituiert sind. Je niedrigermolekular die Alkohole sind, die bei der Umesterung abgespalten werden, desto niedriger sind die Spaltverluste. Methanol oder Ethanol werden besonders bevorzugt. In der Literatur werden eine Reihe estergruppenhaltige Vernetzungsmittel beschrieben, die zur Umesterung mit OH-Gruppen und/oder Umamidierung
- 10 mit NH_2 -Gruppen eingesetzt werden, z.B.: In der EP-A-0 004 090 werden Polyurethanester beschrieben, die als umesterungsfähige Gruppen Hydroxyalkylestergruppen, wie Milchsäureester, oder Aminoalkylestergruppen enthalten. Das Vernetzungsmittel weist etwa folgende allgemeine Struktur auf
- 20



- 25 wobei n mindestens 2 ist, bevorzugt ein Wert von 3 bis 10, Y entweder -O- oder -NH- bedeutet und R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8, bevorzugt 1 oder 2 C-Atomen darstellt.
- 30 Ein anderes Vernetzungsmittel kann ein carboxylgruppenhaltiger Polyester sein, dessen Carboxylgruppen durch gegebenenfalls substituierte 1,2-Glykole unter Bildung von β -Hydroxyverbindungen blockiert sind:



- 1 Die eingesetzten 1,2-Glykole sind zweckmäßig durch gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Ether-, Ester- oder Amidgruppen substituiert, d.h. R' steht für -H, -R, -CH₂OH, -CH₂-O-R, -CH₂-OC(=O)-R, -CH₂NHC(=O)-R,
- 5 wobei n mindestens 2, bevorzugt einen Wert von 3 bis 10 bedeutet. R ist eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen. Solche Vernetzungsmittel sind in der EP-A-012 463 und DE-A-31 03 642 beschrieben, z.B.
- 10 als Reaktionsprodukt von Trimellithsäureanhydrid mit Cardura E^(R), dem Glycidylester der Versaticsäure^(R).

- Andere Vernetzungsmittel werden durch Umesterung von Dicarbonsäurealkylestern mit Polyalkoholen hergestellt.
- 15 Als besonders reaktiv haben sich Harze folgender allgemeiner Formel erwiesen:

- 20
$$\text{Harz} - \left(\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{X}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right)_n$$
- wobei n mindestens 2 ist, bevorzugt einen Wert von 3 bis 10, X eine -CH₂-, -CH₂-CH₂- oder -CH=CH- Gruppe und R einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8, bevorzugt 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Im einfachsten Fall ist dieses Vernetzungsmittel ein Reaktions-
- 25 produkt aus Trimethylolpropan und Malonsäuredimethylester, wie es in der EP-A-082 291 beschrieben ist.

- Andere zur Umesterung befähigte Vernetzungsmittel werden durch Michael-Addition von Acetessigsäurealkylester oder Malonsäuredialkylester an Harze mit Doppelbildungen, die über CO-Gruppen aktiviert werden, erhalten:
- 30

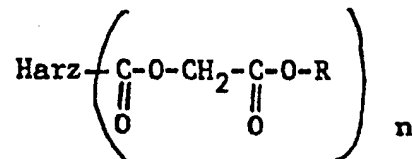
- 35
$$\text{Harz} - \left(\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}'' \\ \searrow \text{COOR} \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)_n$$

1 wobei R" für -COOR, -CO-R oder -CN steht und n mindestens
 2, bevorzugt ein Wert von 3 bis 10 ist. Diese Harze
 werden im einfachsten Fall aus Butandiol diacrylat und
 5 Acetessigester oder aus dem Toluylendiisocyanat-hydroxy-
 alkyl(meth)acrylat-Addukt und Malonsäuredialkylester,
 wie in der DE-A-33 15 469 beschrieben, hergestellt. Die
 Michael-Addition kann stöchiometrisch durchgeführt werden
 oder auch unter Einsatz von überschüssigen Doppelbin-
 dungen.

10

In der DE-A-33 22 766 werden Vernetzungsmittel beschrie-
 ben, die Carbalkoxymethylestergruppen enthalten. Ver-
 netzungsmittel dieser Art weisen etwa folgende allge-
 meine Formel auf

15



wobei n mindestens 2 und R ein Alkylrest sind.

20

Die Vernetzung der Komponenten (A) und (B) kann
 gegebenenfalls durch Zusatz von stark basischen terti-
 ären Aminen und/oder aktiven Metallverbindungen be-
 schleunigt werden. Eine besondere, manchmal syner-
 25 gistische Wirkung wird erreicht durch die Kombination
 von basischem Medium des abgeschiedenen Amino-
 Basisharzes und den Metallkatalysatoren.

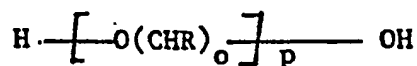
30 Zur Katalyse des Umesterungsverfahrens ist im allge-
 meinen ein höherer Katalysatorgehalt notwendig als für
 die Umsetzung der Komponente (A) mit den blockierte

35

- 1 Polyisocyanaten. Insgesamt liegt der Gehalt an solchen
Katalysatoren im Bereich von etwa 0.01 bis 10 Gew.%,
bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) und
(B). Das genaue Mengenverhältnis kann der Fachmann
5 unter Berücksichtigung des Stands der Technik leicht
ermitteln. Für die Umsetzung mit Polyisocyanaten sind
Mengenverhältnisse im unteren Bereich, für das Um-
esterungsverfahren im oberen Bereich zweckmäßig. Als
Katalysatoren werden zweckmäßig Metalloxide, Metallsalze
10 oder Metallkomplexe von ein- oder mehrwertigen Metallen
eingesetzt. Sie werden im allgemeinen nach Salzbildung
mit z.B. 2-Ethylhexansäure oder Naphthensäure in ali-
phatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen gelöst.
Diese Lösungen werden in das Elektrophoresebad einemul-
15 giert. Eine andere Möglichkeit besteht in der Komplex-
bildung der Metalle mit Acetylacetonat, Dicyclopentadien,
8-Oxy-hydrochinolin, 4-Methylcatechin und/oder 2,5-Di-
mercapto-1,3,4-thiodiazol.
- 20 Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Antimontrioxid,
Tri-n-butyl-zinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Bleioctoat,
Eisen-III-acetylacetonat oder das Reaktionsprodukt aus
Zinkoxid und 8-Oxyhydrochinolin. Für die Reaktion der
blockierten Polyisocyanate wird 0.01 bis 2 Gew.% Dibutyl-
25 zinndilaurat, für die Umesterung 2 bis 8 Gew.% Blei-
octoat bevorzugt. Die Metallkatalysatoren können auch
in fein verteilter Form als Pigmente wie Bleisilikat
eindispersiert werden. Wasserverdünnbare Metallsalze
sind ebenfalls als Umesterungskatalysatoren geeignet,
30 wenn das Metall als Verbindung oder Komplex in fein
verteilter Form mit dem Lack abgeschieden wird. Bevor-
zugt sind Katalysatoren, die im ET-Bad schlecht löslich
sind und sich nach der elektrophoretischen Abscheidung
im abgeschiedenen Film beim Einbrennen gleichmäßig ver-
35 teilen.

- 1 Die Komponenten (A) und (B) können kalt gemischt der auch bei erhöhter Temperatur präkondensiert werden. Dabei reagieren die Komponenten (A) und (B) in gewissem Umfang miteinander, ohne daß das Gemisch seine Hitze-
- 5 Härbarkeit und die Eigenschaft, durch Protonisieren mit Säuren wasserlöslich gemacht werden zu können, verliert.

- Zum Ausbalancieren der anwendungstechnischen Eigenschaften ist es zweckmäßig, daß das kathodisch abscheidbare Kunstharz-Bindemittel (A) außerdem Vernetzungsmittel noch zusätzlich bis zu 30 Gew.%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.% eines hydroxyfunktionellen Harzes (Komponente C) enthält, das mit den blockierten Polyisocyanaten und den um-
- 15 esterungsfähigen Vernetzungsmitteln reagiert. So können zum Steigern des Umgriffs hydroxyfunktionelle Harze mit einer OH-Zahl von 30 bis 500, speziell 50 bis 300 und einer mittleren Molmasse (\overline{M}_n) von 300 bis 5000, speziell 500 bis 3000 eingesetzt werden. Beispiele für
- 20 solche Harze sind Styrol-Allylalkohol-Copolymere, OH-gruppenhaltige (Meth)acrylcopolymere, Caprolactonpolyole, Caprolactampolyole, Urethanpolyole, OH-gruppenhaltige Polyether und Polyester. So werden OH-gruppen-
- 25 haltige Copolymere durch Copolymerisation von ungesättigten, hydroxylgruppenhaltigen Monomeren mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, die keine weiteren reaktiven funktionellen Gruppen enthalten, wie schon oben beschrieben, hergestellt. Als Polyether-
- 30 polyole werden Verbindungen der allgemeinen Formel



- verstanden, in der R = H oder ein niedrigerer, gegebenen-
- 35 falls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest, o=2 bis 6 und p=5 bis 50 ist. Beispiele sind

1 Polyoxytetramethylenglykole. Polyesterpolyole kann
man durch Polykondensation von Polycarbonsäuren oder
ihren Anhydriden mit organischen Polyalkoholen oder
durch Umsetzung eines ϵ -Lactons mit Polyalkoholen er-
halten. Üblicherweise sind die Polycarbonsäuren ali-
5 phatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbon-
säuren und die Polyalkohole lineare oder verzweigte
aliphatische oder cycloaliphatische Polyole. Beispiele
sind verzweigte Polyester aus Adipinsäure, Phthalsäure-
anhydrid, Trimethylolpropan und Butylenglykol-1,4 oder
10 das Reaktionsprodukt von ϵ -Caprolacton mit Trimethyl-
olpropan. Polyurethanpolyole werden durch Umsetzen von
aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen
Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten, mit ali-
phatischen oder cycloaliphatischen Polyalkoholen, Poly-
15 etherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen erhalten. Die
verschiedenen hydroxyfunktionellen Harze können auch als
Gemische verwendet werden oder segmentartig aufgebaut
sein. Beispiele hierfür sind die Reaktionsprodukte von
2 Mol Polyglykoether mit 1 Mol hydroxylgruppenhaltigem
20 Polyester oder 2 Mol Polyglykoether mit 2 Mol Dicarbon-
säure und 1 Mol hydroxylgruppenhaltigem Polyurethan.

Die Harze enthalten eine solche Menge an polaren Gruppen,
bevorzugt primären OH-Gruppen, daß sie einwandfrei in
25 dem neutralisierten, basischen Kunstharz-Bindemittel
(Komponente A) einemulgiert sind. Zum Erreichen einer
besseren Verträglichkeit und Wasserverdünnbarkeit ist
der Einbau einer geringen Aminzahl unter 30, besonders
unter 20, möglich. Die Harze werden bevorzugt so aufge-
30 baut, daß die Komponenten beim Einbrennen möglichst
wenig vergilben. Der Molekulargewichtsbereich wird so
ausgewählt, daß sie nicht mehr flüchtig sind, jedoch
durch eine verbesserte Fließfähigkeit eine gute Film-
bildung erzielen. Eine eventuell erfolgende Präkonden-
35 sation kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen, also

- 1 entweder Komponenten (A) mit (B) oder (B) mit (C) oder (A) mit (B) und (C). 01.78531

An Stelle des Vernetzungsmittel-Gemisches aus (A) und (B) können auch Vernetzungsmittel verwendet werden, die blockierte Polyisocyanatgruppen und umesterungsfähige Estergruppen gemeinsam enthalten, wobei das Zahlenverhältnis der blockierten Isocyanatgruppen zu den umesterungsfähigen Estergruppen im Bereich 1 : 20 bis 20 : 1, vorzugsweise 1 : 4 bis 4 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1 liegt. Man kann sie dadurch herstellen, daß man Polyisocyanate teilweise blockiert und die verbleibenden Isocyanatgruppen mit Verbindungen umsetzt, die mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen und umesterungsfähige Estergruppen enthalten. Man kann auch Verbindungen, die umesterungsfähige Estergruppen sowie mit Isocyanaten reagierende Gruppen enthalten, mit Polyisocyanaten im Überschuß umsetzen und die noch verbleibenden freien Isocyanatgruppen dann blockieren. Durch Protonisieren mit Säuren wird das kationische Kunstharz-Bindemittel (A) in an sich bekannter Weise wasserverdünnbar gemacht. Beispiele für Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Acrylsäure, Phosphorsäure oder Alkylphosphorsäure. Monobasische niedrigmolekulare organische Carbonsäuren werden bevorzugt. Es muß mindestens so viel Säure zugegeben werden, daß eine stabile Emulgierung des kationischen Basisharzes erfolgt. Ein Überschuß an Säure, d.h. ein Neutralisationsgrad über 100%, ist zweckmäßig zu vermeiden. Der MEQ-Wert (Milliäquivalente Säure pro 100 g Festharz) liegt im allgemeinen zwischen 20 und 80. Es wird ein möglichst niedriger MEQ-Wert angestrebt, um ein möglichst hohes Abscheideäquivalent zu erhalten. Das Überzugsmittel kann zum Senken der Viskosität, zum Steuern der Abscheidespannung und zum Verbessern der Haftung und des Verlaufs bis zu ungefähr 20 Gew.% organische Lösemittel enthalten. Es wird ein möglichst niedriger Gehalt an organischen Lösemitteln angestrebt, besonders unter 15 Gew.%, ganz besonders unter 10 Gew.%. 85

- 1 Als Lösemittel dienen Alkohole, Glykolether, Ketoalkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen verschiedener Kettenlänge. Bei der Auswahl muß berücksichtigt werden,
5 daß das Vernetzungsmittel nicht wasserlöslich ist und Anteile von wasserunlöslichen Lösemitteln gegebenenfalls den Dispergiervorgang erleichtern und stabilisieren können. Mit steigendem Lösemittelgehalt verschlechtert sich der Umgriff, die abgeschiedene Schichtdicke erhöht
10 sich und es können Überbeschichtungen auftreten. Wasserunlösliche Lösemittel wirken hierbei stärker als wasserlösliche. Die eventuell für die Herstellung der Harze notwendigen aprotischen Lösemittel können gegebenenfalls nach der Herstellung des Produktes gegen andere
15 Lösemittel durch Abdestillieren ausgetauscht werden.

- Der Feststoffgehalt des Überzugsmittels gemäß der Erfindung beträgt nach Verdünnen mit Wasser zweckmäßig 5 bis 50 Gew.%. Beim Einstellen des Lackes auf einen
20 höheren Festkörper von 25 bis 50 Gew.%, bevorzugt 30 bis 45 Gew.%, werden wasserverdünnbare Einbrennlacke erhalten, die durch Tauchen, Spritzen, Walzen usw. auf das zu lackierende Objekt aufgebracht werden können. Verdünnt man dagegen auf einen Festkörper von 5 bis 30
25 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.%, so ist der Lack für die elektrophoretische Abscheidung geeignet. Das Bad wird ständig gerührt, um an der Kathodenoberfläche eine gleichmäßige Temperatur aufrechtzuerhalten und ein Absetzen der unlöslichen Bestandteile der Dispersion, z.B.
30 der Pigmente zu verhindern. Der pH-Wert des Lackes liegt im allgemeinen zwischen 4.0 und 7.5, vorzugsweise zwischen 5.0 und 6.5. Liegt der pH-Wert zu niedrig, so ist mit einem Angriff der Säure auf das Eisen von Becken, Rohrleitungen und Pumpen zu rechnen. Die elektrophoretische Abscheidung erfolgt zweckmäßig frühestens
35 24 Stunden nach Herstellen des Bades. Während dieser

- 1 Zeit wird zweckmäßig kontinuierlich gerührt, um eine gleichmäßige Verteilung zu erhalten. Als Anode werden elektrisch leitfähige, nicht korrodierende Elektroden, z.B. aus nichtrostendem Stahl oder Graphit verwendet.
- 5 Der an der Kathode zu beschichtende Gegenstand und die Anode werden, wie für die elektrophoretische Abscheidung bekannt, in ein wäßriges Bad eingetaucht. Es können alle metallisch leitenden Werkstücke beschichtet werden, wie Kupfer, Aluminium, Zinn, Zink, Eisen und Legierungen
- 10 dieser Metalle. Während des Abscheidens wird das Bad bei Temperaturen von zweckmäßig etwa 15 bis 35°C gehalten. Festkörper, Abscheidungstemperatur und -zeit, sowie Spannung werden so gewählt, daß die gewünschte Schichtstärke nach Abspülen mit Wasser und/oder Ultra-
- 15 filtrat und Einbrennen der Temperaturen von etwa 150 bis 230°C erhalten wird. So steigt z.B. die Schichtstärke mit zunehmender Beschichtungszeit und Abscheidespannung. Beim Anlegen eines elektrischen Stromes mit einer
- 20 Spannung von zweckmäßig 50 bis 500 Volt zwischen metallisch leitendem Werkstück und einer Gegenelektrode wird das wasserverdünnbare Basisharz an der Kathode koaguliert. Es transportiert hierbei das wasserunlös-
- 25 liche Vernetzungsmittel, Pigmente, Katalysatoren usw. mit. Hierbei kann sich das Verhältnis von Pigment zum Kunstharz-Bindemittel im abgeschiedenen Film zugunsten des Pigmentes verschieben. Gleichzeitig werden Wasser und die zur Neutralisation verwendete Säure im Bad ange-
- 30 reichert. Zum Nachfüllen müssen daher konzentrierte Lacke verwendet werden, die diese Verschiebung durch geänderte Mengenverhältnisse ausgleichen. Diese Korrektur kann auch durch geeignete apparative Einrichtungen, z.B. Elektrodialyseverfahren oder Ultrafiltration erfolgen.
- 35 Das konzentrierte, mit Wasser zu verdünnende Bindemittel gemäß der Erfindung mit einem Festkörper von etwa 85 bis 60 Gew.-% kann in

- 1 Üblicher Weise mit Kugelmühle, Dreiwalze oder Perlmühle pigmentiert
werden. Hierzu können übliche Pigmente, Füllstoffe, Korrosionsschutz-
inhibitoren und Lackhilfsmittel wie Antikratermittel, Verlaufsmittel
oder Antischaummittel verwendet werden. Naturgemäß sind solche Zusatz-
5 stoffe auszuwählen, die mit Wasser

- im sauren bis neutralen Medium keine störenden Reaktionen
eingehen, keine wasserlöslichen Fremdionen einschleppen
und beim Altern nicht so ausfallen, daß sie nicht wieder
10 aufgerührt werden können. Die Lacke sind besonders für die
Elektrotauchlackierung von Metallen geeignet und geben
nach Einbrennen von bevorzugt 15 bis 45 Minuten bei
160 bis 190°C glatte glänzende Filme mit guter Alterungs-
stabilität, gleichmäßiger Schichtdicke, verbesserter
15 Haftfestigkeit, höherer Härte und Elastizität, sowie
sehr guter Korrosionsbeständigkeit. Das Pigment-Binde-
mittelverhältnis ist abhängig von Dispergierfähigkeit
und Viskosität des Bindemittels und liegt im allgemeinen
zwischen 0.1 zu 1 und 1.5 zu 1. Wie die Vergleichsver-
20 suche zeigen, geben die erfindungsgemäßen Bindemittel
beim Einbrennen überraschenderweise weniger Spalt-
produkte ab und vergilben geringer als die Kombination
mit den reinen, nichtgemischten Vernetzungsmitteln.
Es können auf diese Weise Amino-Epoxidharz-Kombinationen
25 entwickelt werden, die aufgrund der beim Einbrennen erhal-
tenen geringeren Farbtonveränderung besser für Zwei-
schichtlackierungen geeignet sind.

Kunstharz-Bindemittel A1

- 30 Zu einer Lösung von 283.2 g Polyglycidylether auf
Basis Bisphenol A mit einem Epoxid-Äquivalentgewicht
von 472 (Epikote 1001[®]) in 161 g Ethylenglykol-mono-
butylether werden 21 g Diethanolamin, 10.2 g 3(-N.N-
Dimethylamino)propylamin und 61.6 g eines Adduktes von
35 116g 1.6-Diaminohexan mit 500 g Cardura E 10[®], einem
Glycidylester der Versatricsäure[®], zugegeben. Die

- 1 Mischung von Polyether und den Aminen reagiert 4 Stunden lang unter Rühren bei Temperaturen von 85 bis 90°C. Zum Vervollständigen der Reaktion wird dann noch 1 Stunde auf 120°C geheizt. Der Epoxidgehalt ist dann Null.
- 5 Aminzahl: 98 mg KOH/g Festharz;
Festkörpergehalt: etwa 70 Gew.%.
A

Kunstharz-Bindemittel A2

- 0 725 g Ethylenglykol-monobutylether werden unter Inertgas auf 110°C unter Einschalten eines Rückflußkühlers erwärmt. Innerhalb von 3 Stunden wird eine Mischung aus
- 5 192 g Hydroxyethylacrylat,
137 g Butandiol-monoacrylat,
228 g Glycidylmethacrylat,
364 g 2-Ethyl-hexylacrylat,
439 g Butylmethacrylat,
438 g Methylmethacrylat,
90 g Styrol und
44 g Azo-bis-isobutyronitril
- 0 zugegeben. Danach wird eine Stunde bei 110°C gehalten, dann 6 g Azo-bis-isobutyronitril zugegeben und dieser Vorgang nach einer weiteren Stunde wiederholt. Nach 3 Stunden 110°C werden folgende Kennwerte gemessen:
- 5 Festkörpergehalt: 72.2 Gew.% (nach 30 Minuten
Erwärmen auf 150°C)
Viskosität : 2.14 Pas (nach Verdünnen auf
60Gew.% mit Ethylen-
glykol-monobutylether
bei 25°C)

Nach Abkühlen auf 50°C werden ein Gemisch von

129 g Diethylamin und

201 g Isopropanol

schnell zugegeben (1.10 Mol Amin auf 1.00 Äquivalent Epoxid).

Nach 30 Minuten wird auf 65°C erwärmt, dann 1 Stunde gehalten, anschließend auf 105°C aufgeheizt und dann 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 80°C wird unter Vakuum Isopropanol und Aminüberschuß abdestil-

- 1 liert und dann die Aminreste durch Wasserdampfdestillation entfernt. Einstellen des Festkörpergehaltes mit Ethylenglykol-monobutylether auf 78 Gew.%.
Endwerte: Festkörpergehalt : 78.7 Gew. (30 min 150°C)
- 5 Aminzahl : 45 mg KOH/g Festharz
 Viskosität : 3.44 Pas (nach Verdünnen auf 60 Gew.% mit Ethylenglykol-monobutylether bei 25°C)

Vernetzungsmittel B1

- 1248 g Cardura E^(R) werden auf 100°C unter Inertgas erwärmt und dann unter gutem Rühren in mehreren Portionen 460.8 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben. Unter Ausnutzen der exothermen Reaktion wird bis auf 195°C geheizt. Wenn das Harz klar ist, wird auf 145°C abgekühlt und 1.8 ml Benzyl dimethylamin als Katalysator zugegeben.
- 15 Nach Erreichen einer Säurezahl von 2 mg KOH/g Festharz wird auf 100°C abgekühlt und mit 712 g Ethylenglykol-monobutylether verdünnt.
Festkörpergehalt: etwa 70 Gew.% (nach 40 Minuten Erwärmen auf 180°C)

20

Vernetzungsmittel B2

- 666 g Isophorondiisocyanat und 134 g Trimethylolpropan werden mit 431 g wasserfreiem Ethylenglykolacetat gemischt und unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit innerhalb 1 Stunde auf 60°C erwärmt. Das zunächst feste Trimethylolpropan schmilzt hierbei und reagiert dann langsam innerhalb einer weiteren Stunde, wobei die Temperatur auf 90°C erhöht wird. Zum Vervollständigen der Reaktion hält man noch weitere 3 Stunden bei 90°C, wonach ein NCO-Äquivalentgewicht von 410 erhalten wird. Dann werden 366 g ε-Caprolactam in 3 Stunden so langsam zugegeben, daß die Reaktionstemperatur von 100°C nicht überschritten wird. Man hält diese Temperatur bis die NCO-Zahl unter 0.1% abgesunken ist. Das Lösemittel wird unter Vakuum weitgehend abdestilliert und es wird mit Ethylenglykolmonobutylether auf 80 Gew.% verdünnt.
- 25
- 30
- 35

1 Vernetzungsmittel B3

875 g Resmodur L[®], ein Umsetzungsprodukt von 1 Mol Trimethylolpropan mit 3 Mol Toluyldiisocyanat, das 5 75%ig in Ethylacetat gelöst ist, wird auf 90°C unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Überleiten von trockenem Inertgas unter gutem Rühren auf 90°C erwärmt. Es werden 342 g ϵ -Caprolactam in 3 Stunden so langsam zugegeben, 10 daß eine Reaktionstemperatur von 100°C nicht überschritten wird. Man hält diese Temperatur, bis die NCO-Zahl unter 0.1% abgesunken ist. Das Lösemittel wird über Vakuum weitgehend abdestilliert, und es wird mit Ethylen- glykolmonobutylether auf 80 Gew.% verdünnt.

15 BEISPIEL 1

In einer Perlmühle werden 201 Kunstharz-Bindemittel A1, 123 g Titandioxid-Pigment vom Rutil-Typ und je nach Vernetzer-Typ 0.2% Dibutyl-zinndilaurat (für blockierte 20 Isocyanate) bzw. 2% Bleioctoat (für Polyester) oder deren Mischungen bei einer Temperatur unter 55°C 35 Minuten lang angerieben. Danach werden die Vernetzerharze in den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Abmischungen zugegeben und im Dissolver mit 12 g Ameisen- 25 säure (50%ig) vermischt. Anschließend wird unter Rühren mit vollentsalztem Wasser auf 2 Liter verdünnt.

TABELLE 1

Versuch	Kunstharz-Bindemittel	Vernetzungsmittel	
		block.Isocyanat	Polyester
1	201 g A1	44 g B3	-
2	201 g A1	33 g B3	12.6 g B1
3	201 g A1	11 g B2	25.2 g B1
4	201 g A1	-	50.4 g B1

- 1 Die Versuche 1 und 4 sind also Versuche gemäß dem Stand
der Technik, da im Versuch 1 nur ein blockiertes Poly-
isocyanat als Vernetzer und im Versuch 4 nur ein Poly-
ester als Vernetzer eingesetzt werden. Die Versuche 2 und
5 3 sind Beispiele gemäß der Erfindung.

Die elektrophoretischen Abscheidungen erfolgen auf
zinkphosphatierten Blechen bei einer Badtemperatur von
28°C. Es wird 2 Minuten lang beschichtet und die Spannung
10 so gewählt, daß eine Schichtdicke von 17 bis 18 µm
entsteht. Die Einbrenntemperatur beträgt 25 Minuten bei
180°C. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen 2 und
3 zusammengefaßt. In den Tabellen sind jeweils nur für
das blockierte Isocyanat und den Polyester die einge-
15 setzten Gewichtsteile angegeben. Diese werden jeweils
im Gemisch mit 80 Gewichtsteilen Kunstharz-Bindemittel
A1 eingesetzt.

BEISPIEL 2

- 20 In einer Perlmühle werden 206.5 g Kunstharz-Bindemittel A2,
106.5 g eines Rutil-Pigmentes, 6.4 g Octa-Soligen Blei
(72%ig)[®], 0.4 g Dibutyl-zinn-dilaurat und 54.8 Ethylen-
glykol-monobutylether bei Temperaturen unter 55°C
35 Minuten lang angerieben. Danach werden 24.2 g
25 Vernetzungsmittel B1 und 29.8 g Vernetzungsmittel B2
zugegebenen und unter dem Dissolver vermischt, wobei
nach und nach 10.5 g Ameisensäure (50%ig) zugegeben wer-
den. Unter gutem Rühren auf 2 Liter mit vollentsalztem
Wasser vorsichtig verdünnen.
- 30 Badwerte:

Festkörpergehalt: 14.2 Gew.% (25 min 180°C)
pH-Wert : 5.2
MEQ-Wert : 51
Badleitfähig-
35 keit : 1730 µS cm⁻¹

Auf zinkph sphatierten Stahlblechen (Bonder 132) wird bei einer Badtemperatur von 28°C 2 Minuten mit 150 Volt beschichtet. Nach dem Abspülen mit Wasser und 25 Minuten langem Einbrennen bei 180°C ergibt sich eine Trockenfilmstärke von 17 µm. Es entsteht ein glatter, weißer Film mit einwandfreier Oberfläche, der beim Überbrennen (30 Minuten 200°C) nicht vergilbt. Nach wochenlangem Stehen des Bades kann ohne Schwierigkeiten ein Film mit der gleichen Oberflächenqualität hergestellt werden.

TABELLE 2

	Versuch 1 20 Gew.-Teile 0 Gew.-Teil	Versuch 2 15 Gew.-Teile 5 Gew.-Teile
blockiertes Isocyanat B3		
Polyester B1		

Badwerte:		
pH-Wert	5.0	5.02
Badleitfähigkeit (μScm^{-1})	1670	1700
MEQ-Wert	53.8	53.6
Festkörper (30'180°C)	12.5	12.9

Filmeigenschaften

Einbrennverlust (30'190°C)	12.3 Gew.%	11.3 Gew.%
Farbtonverschiebung (4E)	19.4	10.3
Vernetzung (MIBK-Rubtest)	1.0.	1.0.
Pendelhärte nach König (DIN 53157)	176 "	182 "
Erichsen-Tiefung (mm) (DIN 53156)	4.9 mm	5.5 mm
Gitterschnitt (DIN 53151)	0-1	0
Glanz (nach Gardner 60°)	80	83
Blaumverschiebung bei Bauknecht-Wechseltest	2-3	1-2

TABELLE 3

blockiertes Isocyanat B2	Versuch 3	Versuch 4
Polyester B1	5 Gew.-Teile	0 Gew.-Teil
	15 Gew.-Teile	20 Gew.-Teile

Badwerte:

pH-Wert	5.3	5.0
Badleitfähigkeit (μScm^{-1})	1710	1620
MEQ-Wert	52.2	56.0
Festkörper	13.3 Gew. %	11.6 Gew. %

Filmeigenschaften:

Einbrennverlust (25'180°C)	8.8 Gew. %	10 Gew. %
Farbtonverschiebung (4E)	10.2	14
Vernetzung (MIBK-Rubtest)	1.0.	1.0.
Pendelhärte nach König (DIN 53157)	162 "	158 "
Erichsen-Tiefung (mm) (DIN 53 156)	6.3 mm	5.1 mm
Gitterschnitt (DIN 53 151)	0-1	1
Glanz (nach Gardner 60°)	61	53
Blaerverschiebung bei Bauknecht-Wechseltest	1	1-2

1

ANMELDER: HERBERTS, Gesellschaft mit beschränkter
Haftung, Christbusch 25, D-5600 WUPPERTAL 2

5 Patentansprüche:

1.)

Wäßriges Elektrotauchlack-

Überzugsmittel, das ein durch Protonisieren mit
Säuren wasserverdünnbares organisches Kunstharz-
10 Bindemittel, enthaltend eine organische aminhaltige
Kunstharzkomponente und Vernetzungsmittel, sowie
Katalysatoren für die thermische Vernetzung und
gegebenenfalls Pigmente, Füllstoffe, Korrosions-
inhibitoren, übliche Lackhilfsmittel und, in
15 einer Menge bis zu 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamt-
gewicht des Überzugsmittels, organische Lösemittel
enthält, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -
n e t , daß es als Bindemittel enthält:

20 (A) 95 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge
des Bindemittels, primäre und/oder sekundäre
Hydroxylgruppen und primäre, sekundäre und/oder
tertiäre Aminogruppen enthaltendes organisches
fremdvernetzendes Kunstharz-Bindemittel mit
25 einer Hydroxylzahl von 50 bis 500, einer Amin-
zahl von 30 bis 150 und einer mittleren Mol-
masse (\overline{M}_n) von etwa 250 bis 10000 , und

(B) 5 bis 50 Gew.% Vernetzungsmittelgemisch aus
(a) blockierten Polyisocyanaten und
30 (b) umesterungsfähigen Vernetzungsmitteln mit
mindestens zwei Estergruppen pro Molekül,
die in neutralem wäßrigen Medium weitgehend
stabil sind, jedoch im basischen Medium bei
Temperaturen über etwa 140°C zur Umami-
35 dierung und/oder zur Umesterung mit der
Komponente (A) befähigt sind,
in einem Mischungsverhältnis (a):(b) von 1:20

- 1 bis 20 zu 1 Gewichtsteilen, und
- 5 (C) gegebenenfalls bis zu 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (A) und (B), hydroxyfunktionelle Harze mit einer OH-Zahl von 30 bis 500 und einer mittleren Molmasse (\overline{M}_n) von 300 bis 5000.
- 10 2.) Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis (a): (b) im Bereich 1:4 bis 4:1 liegt.
- 15 3.) Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis (a):(b) im Bereich 1:2 bis 2:1 liegt.
- 20 4.) Überzugsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) Amino-Epoxidharze sind.
- 25 5.) Überzugsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) Amino-Poly(meth)acrylatharze sind.
- 30 6.) Überzugsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des Vernetzungsmittelgemisches aus (A) und (B) Vernetzungsmittel-Verbindungen verwendet werden, die blockierte Polyisocyanat-Gruppen und umesterungsfähige Estergruppen in einem Verhältnis von 1 : 20 bis 20 : 1 enthalten.
- 35 7. Verwendung des Elektrotauchlack-Überzugsmittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Beschichten von Gegenständen.
8. Verwendung nach Anspruch 7 zum kathodischen Beschichten von Gegenständen mit elektrisch leitender Oberfläche.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0178531
Nummer der Anmeldung

EP 85 11 2448

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	US-A-4 252 703 (H.-P. PATZSCHKE) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 5; Spalte 8, Zeilen 51-60; Spalte 9, Zeilen 15-25; Spalte 11, Zeilen 49-60 *	1, 4, 6-8	C 09 D 5/44
A, D	EP-A-0 004 090 (HERBERTS)		
A	FR-A-2 068 616 (M & T CHEMICALS) & DE - A - 2 057 799 (Kat. D)		
A, D	DE-A-2 131 060 (PPG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D 5/44
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-01-1986	
		Prüfer GIRARD Y.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPA Form 1503 03 82

